

1-2  
Doc.2**Circuit substrate including insulating layer of aluminum nitride and electrically conductive layer of conductive component, aluminum nitride and other components, and semiconductor device containing same**Patent Number: ☐ US5616956

Publication date: 1997-04-01

Inventor(s): HORIGUCHI AKIHIRO (JP); MONMA JUN (JP); KIMURA KAZUO (JP); OH-ISHI KATSUYOSHI (JP); UENO FUMIO (JP); KASORI MITSUO (JP); SUMINO HIROYASU (JP)

Applicant(s): TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO (JP)

Requested Patent: ☐ JP8081265

Application Number: US19950524906 19950907

Priority Number (s): JP19940221327 19940916

IPC Classification: H01L23/02; H01L23/48; H01L29/62; C04B35/58

EC Classification: H01L25/16, C04B35/581

Equivalents:

**Abstract**

Disclosed is a circuit substrate and a semiconductor device to which the circuit substrate is applied. The circuit substrate has an insulating layer and an electrically conductive layer. The insulating layer is composed of a sintered aluminum nitride composition containing: aluminum nitride; a first component given by a compound containing an element which is selected from the group consisting of group IIa elements and group IIIa elements of the periodic table; a second component given by either a simple boron or a boron compound; and a third component given by either a simple manganese or a manganese compound. The electrically conductive layer contains: a conductive component given by a metal or an electrically conductive compound for exhibiting electric conductivity; aluminum nitride; the first component; the second component; and the third component. The semiconductor device has the above circuit substrate, a semiconductor element mounted on the circuit substrate, and a cap being tightly bonded to the circuit substrate with a sealing glass to cover the semiconductor element.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

文献1  
(11) 特許出願公開番号

特開平8-81265

(43) 公開日 平成8年(1996) 3月26日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/581				
41/87	C			
41/88	Q			

C 0 4 B 35/ 58 1 0 4 F

1 0 4 B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-221327

(22) 出願日 平成6年(1994) 9月16日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 堀口 昭宏

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 門馬 旬

神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地 株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 木村 和生

神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地 株式会社東芝京浜事業所内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウム焼結体、窒化アルミニウム焼結体の製造方法、回路基板および回路基板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 緻密で良好な熱伝導性を有し、かつガラス封止性が良好な窒化アルミニウム焼結体を提供しようとするものである。

【構成】 窒化アルミニウムを主成分とし、かつIIa族元素およびIII a族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を酸化物換算で0.05~15重量%含有し、さらに硼素もしくは硼素化合物を酸化物換算で0.01~4重量%、マンガンもしくはマンガン化合物を酸化物換算で0.005~4重量%含有することを特徴とするものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化アルミニウムを主成分とし、かつII a族元素およびIII a族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を酸化物換算で0.05～15重量%含有し、さらに硼素もしくは硼素化合物を酸化物(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)換算で0.01～4重量%、マンガンもしくはマンガン化合物を酸化物(MnO<sub>2</sub>)換算で0.005～4重量%含有することを特徴とする窒化アルミニウム焼結体。

【請求項2】 (a) 窒化アルミニウム粉末と(b)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.05～15重量%配合されるII a族元素化合物およびIII a族元素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と(c)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)換算で0.01～5重量%配合される硼素もしくは硼素化合物と(d)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物(MnO<sub>2</sub>)換算で0.01～5重量%配合されるマンガンもしくはマンガン化合物とを含む原料を焼結することを特徴とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項3】 窒化アルミニウムを主成分とし、かつII a族元素およびIII a族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を酸化物換算で0.05～15重量%含有し、さらに硼素もしくは硼素化合物を酸化物(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)換算で0.01～4重量%、マンガンもしくはマンガン化合物を酸化物(MnO<sub>2</sub>)換算で0.005～4重量%含有する絶縁層と、少なくとも一部が金属単体および/または導電性化合物、窒化アルミニウム、硼素もしくは硼素化合物およびマンガンもしくはマンガン化合物を含有し、かつII a族元素-A1-O系化合物、III a族元素-A1-O系化合物およびII a族元素-III a族元素-A1-O系化合物から選ばれる少なくとも一つの化合物を含有する導体層とを具備したことを特徴とする回路基板。

【請求項4】 (a) 窒化アルミニウム粉末と(b)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.05～15重量%配合されるII a族元素化合物およびIII a族元素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と(c)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)換算で0.01～5重量%配合される硼素もしくは硼素化合物と(d)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物(MnO<sub>2</sub>)換算で0.01～5重量%配合されるマンガンもしくはマンガン化合物とを含む原料を成形してグリーンシートを作製する工程と、

(A) 金属単体および/または導電性化合物と(B)窒化アルミニウム粉末と(C)II a族元素化合物およびII I a族元素化合物から選ばれる少なくとも1種と(D)硼素もしくは硼素化合物(E)およびマンガンもしくはマンガン化合物とを含む導体ペーストを調製する工程と、

前記グリーンシートの少なくとも表面に前記導体ペース

トをパターン状に塗布した後、積層、脱バインダ、焼結を行う工程とを具備したことを特徴とする回路基板の製造方法。

【請求項5】 (a) 窒化アルミニウム粉末と(b)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.05～15重量%配合されるII a族元素化合物またはII a族元素化合物およびIII a族元素化合物の両者と(c)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.01～5重量%配合される硼素もしくは硼素化合物および(d)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.01～5重量%配合されるアルミナ粉末もしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物を含む原料を焼結することを特徴とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項6】 (a) 窒化アルミニウム粉末と(b)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.05～15重量%配合されるII a族元素化合物またはII a族元素化合物およびIII a族元素化合物の両者と(c)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.01～5重量%配合される硼素もしくは硼素化合物と(d)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.01～5重量%配合されるアルミナ粉末もしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物とを含む原料を成形してグリーンシートを作製する工程と、

(A) 金属単体および/または導電性化合物と(B)窒化アルミニウム粉末と(C)II a族元素化合物およびII I a族元素化合物から選ばれる少なくとも1種と(D)硼素もしくは硼素化合物と(E)アルミナもしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物とを含む導体ペーストを調製する工程と、

前記グリーンシートの少なくとも表面に前記導体ペーストをパターン状に塗布した後、積層、脱バインダ、焼結を行う工程とを具備したことを特徴とする回路基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、窒化アルミニウム(A1N)焼結体、A1N焼結体の製造方法、回路基板およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、緻密で、熱伝導性が良好なA1N焼結体、低温焼結が可能なA1N焼結体の製造方法、ガラス封止性が良好な回路基板およびその製造方法に係わる。

## 【0002】

【従来の技術】 電子機器においては、IC、LSI等の電子デバイスの実装、回路形成、および絶縁を目的としてアルミナを基材とする回路基板が使用されている。しかしながら、前記アルミナ基材は熱伝導率が約20W/m・Kと低いため、近年のLSIの高密度化、高集積化に対応して高熱伝導性のA1N焼結体からなる基材を有する回路基板が注目されている。

【0003】ところで、AlNは共有結合性が強く、難焼結材料であるため緻密な焼結体を得るためには、最低1800℃の焼結温度が必須であった。

【0004】このようなことから、特開昭61-117160号公報にはAlN粉末に希土類元素化合物およびアルカリ土類酸化物を同時に添加した原料を用いることにより低温焼結化を図る方法が開示されている。しかしながら、前記焼結温度はせいぜい1700℃以上であり、1600℃程度もしくはそれ以下の焼結温度では緻密化は達成されず、また焼結体中にシミ等が発生しやすいという問題点があった。また、回路基板を半導体素子のパッケージに応用する際、前記回路基板のAlN焼結体からなる基材にキャップをガラス封止する工程においても、前記AlN焼結体はガラス封止に有効な効果をもたらす成分が含有されていないために、封止性が劣るという問題があった。

【0005】また、特開昭62-153173号公報にはAlN粉末にIVa族元素、V族元素、VIa族元素、VIIa族元素およびVIII族元素から選ばれる少なくとも1種を添加した原料を用いることによりAlN焼結体の高密度化、高熱伝導率化を図ることが開示されている。しかしながら、この発明においても焼結温度の低温化は不十分であり、ガラス封止が良好になる成分の添加が欠如している。

【0006】一方、特開昭62-153173号公報や特開平4-130064号公報には原料中にマンガンを添加することが記載されているが、いずれも着色や透過性を改善するためであり、焼結温度の低温化は期待できないか、もしくは不十分である。さらに、ガラス封止に関する特性の向上は望めない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、緻密で良好な熱伝導性を有し、かつガラス封止性が良好なAlN焼結体を提供しようとするものである。

【0008】本発明の別の目的は、1400℃～1700℃前後の低温の焼結で緻密化して良好な熱伝導性を有し、かつガラス封止性が良好なAlN焼結体の製造方法を提供しようとするものである。

【0009】本発明のさらに別の目的は、緻密で良好な熱伝導性を有し、かつガラス封止性が良好なAlN焼結体からなる絶縁層と、前記絶縁層に対して良好に密着した導体層とを備えた回路基板およびその製造方法を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によると、AlNを主成分とし、かつIIa族元素およびIIIa族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を酸化物換算で0.05～15重量%含有し、さらに硼素もしくは硼素化合物を酸化物(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)換算で0.01～4重量%、マンガ

0.005～4重量%含有することを特徴とするAlN焼結体が提供される。

【0011】本発明によると、(a)AlN粉末と(b)前記AlN粉末に対して酸化物換算で0.05～15重量%配合されるIIa族元素化合物およびIIIa族元素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と

(c)前記AlN粉末に対して酸化物(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)換算で0.01～5重量%配合される硼素もしくは硼素化合物と(d)前記AlN粉末に対して酸化物(MnO<sub>2</sub>)換算で0.01～5重量%配合されるマンガ

ン化合物とを含む原料を焼結することを特徴とするAlN焼結体の製造方法が提供される。  
【0012】本発明によると、AlNを主成分とし、かつIIa族元素およびIIIa族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を酸化物換算で0.05～15重量%含有し、さらに硼素もしくは硼素化合物を酸化物(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)換算で0.01～4重量%、マンガ

ン化合物を酸化物(MnO<sub>2</sub>)換算で0.005～4重量%含有する絶縁層と、少なくとも一部が金属単体および/または導電性化合物、AlN、硼素

もしくは硼素化合物およびマンガ

ン化合物を含む原料を成形してグリーンシートを作製する工程と、(A)金属単体および/または導電性化合物と(B)AlN粉末と(C)IIa族元素化合物およびIIIa族元素化合物から選ばれる少なくとも1種と(D)硼素もしくは硼素化合物(E)およびマンガ

ン化合物とを含む導体ペーストを調製する工程と、前記グリーンシートの少なくとも表面に前記導体ペーストをパターン状に塗布した後、積層、脱バインダ、焼結を行う工程とを具備したことを特徴とする回路基板の製造方法が提供される。  
【0014】本発明によると、(a)AlN粉末と(b)前記AlN粉末に対して酸化物換算で0.05～15重量%配合されるIIa族元素化合物またはIIa族元素化合物およびIIIa族元素化合物の両者と(c)前記AlN粉末に対して酸化物換算で0.01～5重量%配

N粉末に対して酸化物換算で0.01~5重量%配合されるアルミナ粉末もしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物を含む原料を焼結することを特徴とするAlN焼結体の製造方法が提供される。

【0015】本発明によると、(a) AlN粉末と  
(b) 前記AlN粉末に対して酸化物換算で0.05~15重量%配合されるIIa族元素化合物またはIIa族元素化合物およびIII a族元素化合物の両者と(c) 前記AlN粉末に対して酸化物換算で0.01~5重量%配合される硼素もしくは硼素化合物と(d) 前記AlN粉末に対して酸化物換算で0.01~5重量%配合されるアルミナ粉末もしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物とを含む原料を成形してグリーンシートを作製する工程と、(A) 金属単体および/または導電性化合物と(B) AlN粉末と(C) IIa族元素化合物およびIII a族元素化合物から選ばれる少なくとも1種と(D) 硼素もしくは硼素化合物と(E) アルミナもしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物とを含む導体ペーストを調製する工程と、前記グリーンシートの少なくとも表面に前記導体ペーストをパターン状に塗布した後、積層、脱バインダ、焼結を行う工程とを具備したことを特徴とする回路基板の製造方法が提供される。

【0016】以下、本発明に係わる(1) AlN焼結体、(2) この焼結体の製造方法、(3) 回路基板、(4) この回路基板の製造方法、(5) AlN焼結体の製造方法および(6) 回路基板の製造方法を詳細に説明する。

【0017】(1) AlN焼結体

このAlN焼結体は、AlNを主成分とし、かつIIa族元素およびIII a族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を酸化物換算で0.05~15重量%含有し、さらに硼素もしくは硼素化合物を酸化物換算で0.01~4重量%、マンガンもしくはマンガン化合物を酸化物換算で0.005~4重量%含有することを特徴とするものである。

【0018】前記IIa族元素としては、Ca、Ba、Sr等を挙げることができる。前記III a族元素として、Sc、Yを含む希土類元素を挙げることができる。

【0019】前記IIa族元素および前記III a族元素から選ばれる少なくとも1種の元素の含有量を規定したのは、次のような理由によるものである。前記元素の含有量を酸化物換算で0.05重量%未満にすると、緻密で熱伝導率の高いAlN焼結体が得られなくなる。一方、前記元素の含有量が酸化物換算で15重量%を超えるとAlN焼結体の粒界相の成分が多くなり過ぎて、熱伝導率が低下する。より好ましい前記元素の含有量は、酸化物換算で0.1~10重量%である。さらに好ましい前記元素の含有量は、酸化物換算で0.5~8重量%である。

【0020】前記硼素化合物としては、例えば酸化硼素、硼酸、硼化チタン、硼化タングステン、硼化ジルコニウムのような遷移金属硼化物、硼化ランタンのように希土類硼化物、硼化カルシウムのようなアルカリ土類硼化物等を挙げることができる。

【0021】前記硼素または硼素化合物の含有量を規定したのは、次のような理由によるものである。前記硼素または硼素化合物を酸化物換算で0.01重量%未満すると緻密でガラス封止性の優れたAlN焼結体を得ることができなくなる。一方、前記硼素または硼素化合物が酸化物換算で4重量%を超えるとAlN焼結体の粒界相の成分が多くなり過ぎて、熱伝導率が低下するばかりか、表面が荒れて平坦性が損なわれる。より好ましい前記硼素または硼素化合物の含有量は、酸化物換算で0.02~3重量%である。

【0022】前記マンガン化合物としては、例えば酸化マンガン(MnO、MnO<sub>2</sub>)、過マンガン酸カリウム等を挙げることができる。

【0023】前記マンガンまたはマンガン化合物の含有量を規定したのは、次のような理由によるものである。前記マンガンまたはマンガン化合物を酸化物換算で0.005重量%未満すると緻密でガラス封止性の優れたAlN焼結体を得ることができなくなる。一方、前記マンガンまたはマンガン化合物が酸化物換算で4重量%を超えるとAlN焼結体の粒界相の成分が多くなり過ぎて、熱伝導率が低下するばかりか、表面が荒れて平坦性が損なわれる。より好ましい前記マンガンまたはマンガン化合物の含有量は、酸化物換算で0.008~2重量%である。

【0024】なお、本発明に係わるAlN焼結体は、必要に応じて着色化、高強度化のためにTi、W、Mo、Ta、Nb、Mn等の遷移金属またはこれら金属の酸化物、炭化物、窒化物、硼化物をAlNに対して遷移金属換算で0.05~1重量%の範囲で含有することを許容する。また、機械的強度を向上させるために酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)、窒化珪素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)等の珪素化合物をAlNに対して1重量%以下の範囲で含有することを許容する。

【0025】(2) AlN焼結体の製造方法

まず、(a) AlN粉末と(b) 前記AlN粉末に対して酸化物換算で0.05~15重量%配合されるIIa族元素化合物およびIII a族元素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と(c) 前記AlN粉末に対して酸化物換算で0.01~5重量%配合される硼素もしくは硼素化合物と(d) 前記AlN粉末に対して酸化物換算で0.01~5重量%配合されるマンガンもしくはマンガン化合物とをボールミル等を用いて混合して原料を調製する。

【0026】前記(a)成分のAlN粉末は、平均一次粒径が0.03~1.2μmであることが好ましい。こ

れは、次のような理由によるものである。AlN粉末の平均一次粒径を0.03 $\mu$ m未満にすると粉末の取り扱いが困難になり、かつ粉末の成形も困難になる恐れがある。一方、AlN粉末の平均一次粒径が1.2 $\mu$ mを越えると1700℃以下、特に1600℃以下での低温焼結が困難になる恐れがあり、また焼結後の粒径が2 $\mu$ mを越えて機械的強度が低下する恐れがある。より好ましいAlN粉末の平均一次粒径は、0.05～1.0 $\mu$ mである。

【0027】前記(a)成分のAlN粉末は、不純物酸素量が0.2～3.5重量%であることが好ましい。ここで、不純物酸素量とは焼結直前の実効的に焼結に関与する量を意味するものである。前記不純物酸素量を前記範囲に規定したのは、次のような理由によるものである。不純物酸素量を0.2重量%未満にすると、1700℃以下、特に1600℃以下での焼結が困難になったり、焼結前の混合や成形の取扱い段階でAlN粉末が酸化等により変質したりする恐れがある。一方、不純物酸素量が3.5重量%を越えると熱伝導率の高いAlN焼結体を得ることが困難になる。より好ましい不純物酸素量は、0.5～2重量%である。

【0028】前記(b)成分のIIa族元素化合物としては、例えばCa、Ba、Sr等の酸化物、炭化物、シュウ酸塩、硝酸塩、アルコキシド等を挙げることができる。前記IIIa族元素化合物としては、例えばSc、Yを含む希土類元素の酸化物、炭化物、シュウ酸塩、硝酸塩、アルコキシド、ハロゲン化物、窒化物等を挙げることができる。これらの化合物は、1種または2種以上の混合物の形態で使用する事ができる。

【0029】前記(b)成分の配合量を規定したのは次のような理由によるものである。前記(b)成分を酸化物換算で0.05重量%未満にすると、低温(1700℃以下)の焼結により緻密で熱伝導率の高いAlN焼結体が得られなくなる。一方、前記(b)成分の配合量が酸化物換算で15重量%を越えると得られたAlN焼結体の粒界相の成分が多くなり過ぎて、熱伝導率が低下する。より好ましい前記(b)成分の配合量は、酸化物換算で0.1～10重量%である。

【0030】前記(c)成分の硼素化合物としては、例えば酸化硼素、硼酸、硼化チタン、硼化タングステン、硼化ジルコニウムのような遷移金属硼化物、硼化ランタンのように希土類硼化物、硼化カルシウムのようなアルカリ土類硼化物等を挙げることができる。

【0031】前記(c)成分の配合量を規定したのは、次のような理由によるものである。前記(c)成分を酸化物換算で0.01重量%未満にすると、低温(1700℃以下)の焼結により緻密で熱伝導率が高く、かつガラス封止性の優れたAlN焼結体を得ることができなくなる。一方、前記(c)成分が酸化物換算で4重量%を越えると得られたAlN焼結体の粒界相の成分が多くなり

過ぎて、熱伝導率が低下するばかりか、表面が荒れて平坦性が損なわれる。より好ましい前記(c)成分の配合量は、酸化物換算で0.02～3重量%である。

【0032】前記(d)成分のマンガン化合物としては、例えば酸化マンガン(MnO、MnO<sub>2</sub>)、過マンガン酸カリウム等を挙げることができる。

【0033】前記(d)成分の配合量を規定したのは、次のような理由によるものである。前記(d)成分を酸化物換算で0.005重量%未満にすると低温(1700℃以下)の焼結により緻密でガラス封止性の優れたAlN焼結体を得ることができなくなる。一方、前記(d)成分が酸化物換算で4重量%を越えるとAlN焼結体の粒界相の成分が多くなり過ぎて、熱伝導率が低下するばかりか、表面が荒れて平坦性が損なわれる。より好ましい前記(d)成分の配合量は、酸化物換算で0.008～2重量%である。

【0034】前記(b)～(d)の成分は、いずれも平均粒径が5 $\mu$ m以下、より好ましくは4 $\mu$ m以下であることが望ましい。

【0035】前記原料中には、前記平均粒径(0.03～1.2 $\mu$ m)より大きい粒径を有するAlN粉末が含まれることを許容する。また、前記原料中には必要に応じて着色化、高強度化のためにTi、W、Mo、Ta、Nb、Mn等の遷移金属またはこれら金属の酸化物、炭化物、フッ化物、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、窒化物、硼化物を前記AlN粉末に対して遷移金属換算で0.05～1重量%の範囲で配合してもよい。さらに、焼結温度の低減化に有効なAl、O<sub>2</sub>、AlF<sub>3</sub>等のアルミニウム化合物、リンの化合物や機械的強度を向上させるための酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)、窒化珪素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)等の珪素化合物をAlN粉末に対して1重量%以下の範囲で配合することを許容する。

【0036】次いで、前記原料にバインダーを加え、混練、造粒、整粒を行った後、成形した成形体を作製する。この成形法としては、例えば金型プレス、冷間静水圧プレスまたはシート成形などを採用することができる。つづいて、前記成形体を窒素ガス気流中などの非酸化性雰囲気中や水蒸気を含む不活性雰囲気中、空気中で加熱して前記バインダーを除去した後、非酸化性雰囲気中、1400～1700℃、好ましくは1500～1650℃の温度で焼結することによりAlN焼結体を製造する。

【0037】一方、前記常圧焼結に代えて前記原料をホットプレス、熱間静水圧プレスすることによりAlN焼結体が製造される。

【0038】(3)回路基板

この回路基板は、AlNを主成分とし、かつIIa族元素およびIIIa族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を酸化物換算で0.05～15重量%含有し、さらに硼素もしくは硼素化合物を酸化物換算で0.01～4重量

%, マンガンもしくはマンガン化合物を酸化物換算で0.005~4重量%含有する絶縁層と、金属単体および/または導電性化合物、AlN、硼素もしくは硼素化合物およびマンガンもしくはマンガン化合物を含有し、かつIIa族元素-Al-O系化合物、IIIa族元素-Al-O系化合物およびIIa族元素-IIIa族元素-Al-O系化合物から選ばれるすくなくとも1つの化合物を含有する導体層とを具備したことを特徴とするものである。

【0039】前記絶縁層において、IIa族元素およびIIa族元素、硼素化合物およびマンガン化合物は前述したAlN焼結体(1)で説明したのと同様なものが用いられ、かつこれら成分の含有量を規定したのも前述したAlN焼結体(1)で説明したのと同様な理由によるものである。

【0040】前記導体層に含まれる金属単体、導電性化合物としては、例えばタングステン、タングステン硼化物、タングステン炭化物、ケイ化タングステン、モリブデン、モリブデン硼化物、モリブデン炭化物、ケイ化モリブデン等を挙げることができる。これらの金属単体、導電性化合物は、導体層中に75~99重量%含有することが好ましい。より好ましい金属単体、導電性化合物の含有量は80~99重量%である。

【0041】前記導体層に含まれるAlNの量は、前記絶縁層との熱収縮性を整合させるために1~20重量%にすることが好ましい。

【0042】前記導体層に含まれる硼素もしくは硼素化合物の量は、0.001~0.2重量%にすることが好ましい。

【0043】前記導体層に含まれるマンガンもしくはマンガン化合物の量は、0.001~0.2重量%にすることが好ましい。

【0044】(4)回路基板の製造方法

まず、(a)AlN粉末と(b)前記AlN粉末に対して酸化物換算で0.05~15重量%配合されるIIa族元素化合物およびIIIa族元素化合物から選ばれるすくなくとも1種の化合物と(c)前記AlN粉末に対して酸化物換算で0.01~5重量%配合される硼素もしくは硼素化合物と(d)前記AlN粉末に対して酸化物換算で0.01~5重量%配合されるマンガンもしくはマンガン化合物とを含む原料を有機バインダと共に有機溶剤中に分散してスラリーを調製する。つづいて、このスラリーをドクターブレード法により成形してグリーンシートを作製する。

【0045】前記(a)成分のAlN粉末は、前述したAlN焼結体の製造方法(3)で説明したのと同様なものが用いられる。

【0046】前記(b)~(d)の成分に用いられる化合物等は、前述したAlN焼結体の製造方法(2)で説明したのと同様なものが用いられ、かつ(b)~(d)

の成分の配合量を規定したのも前述したAlN焼結体の製造方法(3)で説明したのと同様な理由によるものである。

【0047】また、(A)金属単体および/または導電性化合物と(B)AlN粉末と(C)IIa族元素化合物およびIIIa族元素化合物から選ばれるすくなくとも1種と(D)硼素もしくは硼素化合物と(E)マンガンもしくはマンガン化合物とを有機バインダと共に有機溶剤中に分散して導体ペーストを調製する。

【0048】前記(A)成分の金属単体、導電性化合物としては、例えばタングステン、タングステン硼化物、タングステン炭化物、ケイ化タングステン、モリブデン、モリブデン硼化物、モリブデン炭化物、ケイ化モリブデン等を挙げることができる。これらの金属単体、導電性化合物は、後述する同時焼結工程で形成される導体層中に75~99重量%含有されるように配合することが好ましい。より好ましい金属単体、導電性化合物の配合量は80~99重量%である。

【0049】前記(B)成分のAlN粉末は、後述する同時焼結工程で形成される導体層中に1~20重量%含有されるように配合することが好ましい。

【0050】前記(C)成分のIIa族元素化合物とIIIa族元素化合物は、後述する同時焼結工程で形成される導体層中に酸化物換算で0.001~3重量%含有されるように配合することが好ましい。

【0051】前記(D)成分の硼素もしくは硼素化合物は、後述する同時焼結工程で形成される導体層中に酸化物換算で0.001~0.2重量%含有されるように配合することが好ましい。

【0052】次いで、前記グリーンシートのすくなくとも表面に前記導体ペーストをスクリーン印刷法等によりパターン状に塗布した後、窒素等の非酸化性雰囲気中、1400~1700℃、好ましくは1500~1650℃の温度で焼結することにより回路基板を製造する。

【0053】なお、多層回路基板は次のような手順で製造される。まず、前記グリーンシートの所定位置に層間接続用の複数のビアホールを開孔し、前記導体ペーストの塗布時に前記ビアホールに前記ペーストを充填して複数枚のグリーンシートを作製する。この工程において、前記ペーストを前記ビアホールに充填した後、圧入してもよい。つづいて、これらグリーンシートを前記ビアホールが合致するように重ね、加熱プレスして積層体とした後、所定の寸法に端部等をカットする。ひきつづき、この積層体を窒素ガスなどの非酸化性雰囲気中、水蒸気を含む雰囲気中やアルゴンなどの不活性雰囲気中で加熱してバインダを除去した後、窒素等の非酸化性雰囲気中、1400~1700℃、好ましくは1500~1650℃の温度で焼結することにより多層回路基板を製造する。

【0054】(5)AlN焼結体の製造方法

まず、(a)AlN粉末と(b)前記AlN粉末に対し

て酸化物換算で0.05～15重量%配合されるIIa族元素化合物またはIIa族元素化合物およびIIIa族元素化合物の両者と(c)前記AlN粉末に対して酸化物換算で0.01～5重量%配合される硼素もしくは硼素化合物および(d)前記AlN粉末に対して酸化物換算で0.01～5重量%配合されるアルミナ粉末もしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物をボールミル等を用いて混合して原料を調製する。

【0055】前記(a)成分のAlN粉末は、前述したAlN焼結体の製造方法(2)で説明したのと同様なものが用いられる。

【0056】前記(b)成分のIIa族元素化合物、IIa族元素化合物は、前述したAlN焼結体の製造方法

(2)で説明したのと同様なものが用いられ、かつその配合量を規定したのも前述したAlN焼結体の製造方法(2)で説明したのと同様な理由によるものである。

【0057】前記(c)成分の硼素化合物は、前述したAlN焼結体の製造方法(2)で説明したのと同様なものが用いられ、かつ前記(c)成分の配合量を規定したのも前述したAlN焼結体の製造方法(2)で説明したのと同様な理由によるものである。

【0058】前記(d)成分の焼結によりアルミナに変換されるアルミニウム化合物としては、例えば水酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、硝酸アルミニウム等を挙げることができる。

【0059】前記(d)成分の配合量を規定したのは、次のような理由によるものである。前記(d)成分を酸化物換算で0.01重量%未満すると、低温(1700℃以下)の焼結により緻密で熱伝導率の高く、かつガラス封止性の優れたAlN焼結体を得ることができなくなる。一方、前記(d)成分が酸化物換算で5重量%を越えると、焼結時の酸素成分が多くなり過ぎて、熱伝導率が低下する。より好ましい前記(d)成分の配合量は、酸化物換算で0.1～3重量%である。

【0060】前記(b)～(d)の成分は、いずれも平均粒径が5μm以下、より好ましくは4μm以下であることが望ましい。

【0061】前記原料中には、前述したAlN焼結体の製造方法(2)で説明したの同様な各種の添加物が含有されることを許容する。ただし、Al、O、AlF<sub>3</sub>は前記添加物から除かれる。

【0062】次いで、前記原料にバインダーを加え、混練、造粒、整粒を行った後、成形した成形体を作製する。この成形法としては、例えば金型プレス、冷間静水圧プレスまたはシート成形などを採用することができる。つづいて、前記成形体を窒素ガス気流中などの非酸化性雰囲気中や水蒸気を含む雰囲気中、アルゴンなどの不活性雰囲気中、空気中で加熱して前記バインダーを除去した後、非酸化性雰囲気中、1400～1700℃、好ましくは1500～1650℃の温度で焼結することに

よりAlN焼結体を製造する。

【0063】一方、前記常圧焼結に代えて前記原料をホットプレスや熱間静水圧プレス(HIP)焼結することによりAlN焼結体が製造される。

【0064】(6)回路基板の製造方法

まず、(a)窒化アルミニウム粉末と(b)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.05～15重量%配合されるIIa族元素化合物またはIIa族元素化合物およびIIIa族元素化合物の両者と(c)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.01～5重量%配合される硼素もしくは硼素化合物と(d)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.01～5重量%配合されるアルミナ粉末もしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物とを含む原料を有機バインダと共に有機溶剤中に分散してスラリーを調製する。つづいて、このスラリーをドクターブレード法により成形してグリーンシートを作製する。

【0065】前記(a)成分のAlN粉末は、前述したAlN焼結体の製造方法(2)で説明したのと同様なものが用いられる。

【0066】前記(b)、(c)の成分に用いられる化合物等は、前述したAlN焼結体の製造方法(2)で説明したのと同様なものが用いられ、かつこれら(b)、(c)成分の配合量を規定したのも前述したAlN焼結体の製造方法(2)で説明したのと同様な理由によるものである。

【0067】前記(d)成分の焼結によりアルミナに変換されるアルミニウム化合物としては、例えば水酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、硝酸アルミニウム等を挙げることができる。

【0068】前記(d)成分の配合量を規定したのは、前述したAlN焼結体の製造方法(5)で説明したのと同様な理由によるものである。

【0069】また、(A)金属単体および/または導電性化合物と(B)窒化アルミニウム粉末と(C)IIa族元素化合物およびIIIa族元素化合物から選ばれた少なくとも1種と(D)硼素もしくは硼素化合物と(E)アルミナもしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物とを有機バインダと共に有機溶剤中に分散して導体ペーストを調製する。

【0070】前記(A)成分の金属単体、導電性化合物としては、例えばタングステン、タングステン硼化物、タングステン炭化物、ケイ化タングステン、モリブデン、モリブデン硼化物、モリブデン炭化物、ケイ化モリブデン等を挙げることができる。これらの金属単体、導電性化合物は、後述する同時焼結工程で形成される導体層中に75～99重量%含有されるように配合することが好ましい。

【0071】前記(B)成分のAlN粉末は、後述する同時焼結工程で形成される導体層中に1～20重量%含



有されるように配合することが好ましい。

【0072】前記(C)成分のIIa族元素化合物またはIIa族元素化合物とIIIa族元素化合物の両者は、後述する同時焼結工程で形成される導体層中に0.001~3重量%含有されるように配合することが好ましい。

【0073】前記(D)成分の硼素もしくは硼素化合物は、後述する同時焼結工程で形成される導体層中に酸化物換算で0.001~3重量%含有されるように配合することが好ましい。

【0074】前記(E)成分のアルミナもしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物は、後述する同時焼結工程で形成される導体層中に酸化物換算で0.01~2重量%含有されるように配合することが好ましい。

【0075】次いで、前記グリーンシートの少なくとも表面に前記導体ペーストをスクリーン印刷法等によりパターン状に塗布し、窒素やアルゴンの非酸化性雰囲気中、水蒸気を含む窒素やアルゴン等の非酸化性雰囲気中で加熱してバインダを除去した後、窒素等の非酸化性雰囲気中、1400~1700℃、好ましくは1500~1650℃の温度で焼結することにより回路基板を製造する。

【0076】なお、多層回路基板は前述した回路基板の製造方法(4)で説明したのと同様手順で製造される。

【0077】

【作用】本発明に係わるA1N焼結体(1)は、A1Nを主成分とし、かつそれぞれ酸化物換算で所定量のIIa族元素およびIIIa族元素から選ばれる少なくとも1種の元素と硼素もしくは硼素化合物とマンガンもしくはマンガン化合物と含有するため、緻密で100W/m・K以上の高い熱伝導率を有し、さらに優れたガラス封止性を有する。

【0078】前記A1N焼結体(1)が優れたガラス封止性を有する機構については、現在のところ明確ではないが、発明者らの研究によれば以下のような組織になっていることに起因するものと考えられる。

【0079】すなわち、前記A1N焼結体に含有される硼素もしくは硼素化合物とマンガンもしくはマンガン化合物は、ランダムに分散して入る。主には、IIa族元素-A1-O化合物またはIIIa族元素-A1-O化合物に均一に分散しており、微量はA1N中にも混入していると思われる。表面部分には、IIa族元素-A1-O化合物またはIIIa族元素-A1-O化合物とA1Nの粒子が存在しており、その両方に硼素元素とマンガン元素が存在している。このような硼素元素とマンガン元素が共存すると、ガラスが軟化温度以上の温度でA1N焼結体表面に存在した時、ガラスの濡れ角を下げ、その結果ガラスが薄く均一に濡れる。また、硼素とマンガンがA1N焼結体の表面に存在すると、ガラス封止に用いられるガラス成分とミクロな結合が生成し、それらの間に接

合性および整合性の良好な界面を形成すると考えられる。

【0080】本発明に係わるA1N焼結体の製造方法(2)によれば、(a)A1N粉末と前記A1N粉末に対してそれぞれ酸化物換算で所定量配合される(b)IIa族元素化合物およびIIIa族元素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と(c)硼素もしくは硼素化合物と(d)マンガンもしくはマンガン化合物とを含む原料を焼結する。このような方法によれば、前記添加剤の過剰なしみ出しを招くことなく、1700℃以下の低温焼結により緻密化されて所望の熱伝導率を維持し、かつガラス封止が容易なA1N焼結体を製造できる。

【0081】すなわち、前記原料の焼結工程において前記(c)硼素もしくは硼素化合物および(d)マンガンもしくはマンガン化合物の成分の相互作用により低温(1700℃以下)で緻密化される。また、前記(c)、(d)成分は前述したように焼結後のA1N焼結体の表面において硼素とマンガンをとしてガラス封止に用いられるガラス成分とミクロな結合を生成し、それらの間に接合性および整合性の良好な界面を形成することによりガラス封止性を向上できる。

【0082】本発明に係わる回路基板(3)は、A1Nを主成分とし、かつIIa族元素およびIIIa族元素から選ばれる少なくとも1種の元素、硼素もしくは硼素化合物およびマンガンもしくはマンガン化合物を含有する絶縁層と、金属単体および/または導電性化合物、窒化アルミニウム、硼素もしくは硼素化合物およびマンガンもしくはマンガン化合物を含有し、かつIIa族元素-A1-O系化合物、IIIa族元素-A1-O系化合物およびIIa族元素-IIIa族元素-A1-O系化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物を含有する導体層とを備える。このような回路基板(3)によれば、前記導体層は前記絶縁層と同材質の成分、特にマンガンを含有されているため、前記絶縁層と前記導体層とはマンガンを含む複合酸化物により良好に密着される。また、前記導体層には前記絶縁層と同材質の成分が含有されているため、それら絶縁層および導体層間の熱膨張係数を整合させることができる。その結果、前記絶縁層と前記導体層間の剥離等のない信頼性の高い回路基板を得ることができる。

【0083】さらに、前記絶縁層は前述したA1N焼結体(1)と同様な成分組成からなり、硼素元素とマンガן元素が共存してガラスが軟化温度以上の温度でその表面に存在した時、ガラスの濡れ角を下げるため、良好なガラス封止性を有する。したがって、かかる回路基板はキャップ等がガラス成分により接合されるパッケージ等により有効に利用できる。

【0084】本発明に係わる回路基板の製造方法(4)は、(a)A1N粉末と前記A1N粉末粉末に対してそれぞれ酸化物換算で所定量配合される(b)IIa族元素

化合物およびIII a族元素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と(c)硼素もしくは硼素化合物と

(d)マンガンもしくはマンガン化合物とを含む原料を成形してグリーンシートを作製する工程と、(A)金属単体および/または導電性化合物と(B)窒化アルミニウム粉末と(C)IIa族元素化合物およびIII a族元素化合物から選ばれる少なくとも1種と(D)硼素もしくは硼素化合物(E)およびマンガンもしくはマンガン化合物とを含む導体ペーストを調製する工程と、前記グリーンシートの少なくとも表面に前記導体ペーストをパターン状に塗布した後、積層、脱バインダ、焼結を行う工程とを備える。このような製造方法(4)によれば、1700℃以下の低温同時焼結工程において前記絶縁層および前記導体層にマンガンを含む複合酸化物を形成できるため、前記複合酸化物により前記絶縁層と前記導体層とを良好に密着することができる。また、同時焼結工程において絶縁層と導体層部の収縮率を整合させることができる。その結果、前記絶縁層と前記導体層間の剥離等のない信頼性の高い回路基板を製造することができる。

【0085】さらに、前記低温同時焼結工程において前述したA1N焼結体の製造方法(2)で説明したのと同様な作用により緻密で高い熱伝導率を有すると共にガラス封止性が良好な絶縁層を形成できる。したがって、製造された回路基板はキャップ等がガラス成分により接合されるパッケージ等に有効に利用できる。

【0086】本発明に係わるA1N焼結体の製造方法(5)は、(a)A1N粉末とこのA1N粉末に対してそれぞれ酸化物換算で所定量配合される(b)IIa族元素化合物またはIIa族元素化合物およびIII a族元素化合物の両者と(c)硼素もしくは硼素化合物および(d)アルミナ粉末もしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物を含む原料を焼結する。このようなA1N焼結体の製造方法(5)によれば、アルミナの添加により酸素が供給されるため、A1N中に僅かに酸素が多く固溶し、A1サイトの格子欠陥を生成されてA1Nが自己拡散しやすくなり、低温で焼結される。また、硼素または硼素化合物を添加すると、一部粒界相がガラス化することにより、硼素が添加されない場合に比べて低温で流動化する粒界相成分が存在することになるため、微小なボアが残っても、その部分をガラス成分で埋める効果(リキッド・ポケット効果)により低温で緻密化することができる。その結果、100W/m・K以上の高い熱伝導率を有するA1N焼結体を製造できる。さらに、優れたガラス封止性を有するA1N焼結体を製造できる。

【0087】前記製造方法により得られたA1N焼結体が優れたガラス封止性を有する機構については、現在のところ明確ではないが、発明者らの研究によれば以下のような組織が形成されることに起因するものと考えられる。

【0088】前記A1N焼結体の原料として配合される硼素や硼素化合物とアルミナは、焼結後において焼結体中にランダムに分散して入る。主には、IIa族元素-A1-O化合物、III a族元素-A1-O化合物およびII a族元素-III a族元素-A1-O化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物に均一に分散しており、微量はA1N中にも混入していると思われる。表面部分には、II a族元素-A1-O化合物、III a族元素-A1-O化合物およびII a族元素-III a族元素-A1-O化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物とA1Nの粒子が存在しており、その両方にB元素とA1元素とO元素が存在している。これらの元素が存在すると、ガラスが軟化温度以上の温度でA1N焼結体表面に存在した時、ガラスの濡れ角を下げ、その結果ガラスが薄く均一に濡れる。また、硼素とマンガンがA1N焼結体の表面に存在すると、ガラス封止に用いられるガラス成分とミクロな結合が生成し、それらの間に接合性および整合性の良好な界面を形成すると考えられる。

【0089】本発明に係わる回路基板の製造方法(6)は、(a)A1N粉末とこのA1N粉末に対してそれぞれ酸化物換算で所定量配合される(b)IIa族元素化合物またはIIa族元素化合物およびIII a族元素化合物の両者と(c)硼素もしくは硼素化合物と(d)アルミナ粉末もしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物とを含む原料を成形してグリーンシートを作製する工程と、(A)金属単体および/または導電性化合物と(B)窒化アルミニウム粉末と(C)IIa族元素化合物およびIII a族元素化合物から選ばれる少なくとも1種と(D)硼素もしくは硼素化合物と(E)アルミナもしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物とを含む導体ペーストを調製する工程と、前記グリーンシートの少なくとも表面に前記導体ペーストをパターン状に塗布した後、焼結する工程とを備える。このような回路基板の製造方法(6)によれば、1700℃以下の低温同時焼結工程において導体層用原料は絶縁層用原料と同様な成分(B)~(E)を含むため、それらに共通な複合酸化物が生成されることにより前記絶縁層と前記導体層とを良好に密着することができる。また、同時焼結工程において絶縁層と導体層部の収縮率を整合させることができる。その結果、前記絶縁層と前記導体層間の剥離等のない信頼性の高い回路基板を製造することができる。

【0090】さらに、前記低温同時焼結工程において前述したA1N焼結体の製造方法(5)で説明したのと同様な作用により緻密で高い熱伝導率を有すると共にガラス封止性が良好な絶縁層を形成できる。したがって、製造された回路基板はキャップ等がガラス成分により接合されるパッケージ等に有効に利用できる。

【0091】

【実施例】以下、本発明を実施例に沿って、さらに詳細

に説明する。なお、これら実施例は、本発明を容易にする目的で記載されるものであり、本発明を特に限定するものではない。

【0092】(実施例1) 不純物酸素量0.98重量%、平均一次粒子径0.6 $\mu$ mのAlN粉95.5重量%、平均粒径0.1 $\mu$ m、純度99.9重量%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、3.0重量%、平均粒径3 $\mu$ mで純度99.9重量%のMnO<sub>2</sub>、0.5重量%、平均粒径3 $\mu$ mのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.5重量%および着色剤としてのWO<sub>3</sub>、0.5重量%からなる混合物にn-ブタノールを加え、湿式ボールミルにより解砕、混合した後、n-ブタノールを除去して原料粉末を調製した。つづいて、この原料粉にアクリル系バインダーを5重量%添加して造粒した後、この造粒粉を50MPaの一軸加圧下で成形して凹型の形状をした圧粉体とした。この圧粉体を窒素ガス雰囲気中、700℃で加熱してアクリル系バインダーを除去した。脱\*

<ガラスの組成>

SiO <sub>2</sub>	…6.60重量%	TiO <sub>2</sub>	…5.30重量%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	…1.80重量%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	…0.08重量%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	…0.08重量%	PbO	…57.7重量%
CoO	…0.02重量%	CaO	…1.00重量%
MgO	…0.03重量%	Na <sub>2</sub> O	…0.01重量%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	…6.40重量%	ZnO	…19.00重量%
SnO <sub>2</sub>	…0.01重量%	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	…0.30重量%
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	…1.50重量%		

【0096】封止した試料を、5気圧のヘリウムガスで満たしたチャンバ中に40分放置した後、チャンバ内を10<sup>-1</sup>torrオーダに真空に引いて、再び空気を1気圧まで導入した。このヘリウム洗浄工程を3回行った後、試料をチャンバから取り出し、空気中で30分放置した。このように処理した後、ヘリウムリーク試験(ファインリークの検知)にかけた。ヘリウムリーク量の検出は、質量分析計で行った。その結果、1.0×10<sup>-10</sup>atm・cc・s<sup>-1</sup>以下であり、良好な値であった。さらに、3M製フロリナート40番を120℃に暖めた中に前記試料を入れて3分間放置するグロスリーク試験を行った。その結果、気泡の発生はなく、グロスリークも確認されなかった。

【0097】(比較例1) 実施例1と同様なAlN粉AlN粉96.5重量%、平均粒径0.1 $\mu$ m、純度99.9重量%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、3.0重量%および着色剤としてのWO<sub>3</sub>、0.5重量%からなる混合物にn-ブタノールを加え、湿式ボールミルにより解砕、混合した後、n-ブタノールを除去して原料粉末を調製した。つづいて、この原料粉末を用いて実施例1と同様な処理を施す

\*バインダー体をAlN焼結体から成る焼結容器中にセットし、グラファイト製ヒータ炉内にて1気圧の窒素ガス雰囲気下、1700℃、6時間の焼結を行った。

【0093】得られたAlN焼結体は黒色で色ムラや焼きムラがなく、また、清浄な表面であり、密度をアルキメデス法で測定したところ3.30g/cm<sup>3</sup>と十分に緻密化していた。前記AlN焼結体から直径10mm、厚さ3mmの円板を切り出し、21±2℃の室温下でJIS-R1611に従ってレーザーフラッシュ法で熱伝導率を測定したところ、160W/mKであった。

【0094】また、前述した方法にしたがって2個の凹型AlN焼結体を製造した。得られた2個の凹型AlN焼結体をそれらの開口面が互いに当接するように重ねた後、窒素雰囲気中で下記組成のガラスを用いてガラス封止を行った。

【0095】

ことによりAlN焼結体を製造した。

【0098】得られたAlN焼結体を実施例1と同様な方法により密度および熱伝導率を測定した。その結果、密度は3.30g/cm<sup>3</sup>と十分に緻密化しており、熱伝導率は150W/m・Kであった。また、表面状態も良好であった。しかしながら、実施例1と同様な方法でリーク試験を行ったところ、5.0×10<sup>-7</sup>atm・cc・s<sup>-1</sup>とリーク量が大きかった。

【0099】(実施例2~27) 下記表1、表3、表5および表7に示すAlN粉、添加物を種々に変えた組成の混合粉末を用い、下記表2、表4、表6および表8に示す焼結条件にそれぞれ設定した以外、実施例1と同様な方法により26種のAlN焼結体を製造した。得られた各AlN焼結体の密度、熱伝導率、表面状態およびヘリウムリーク結果を同表2、表4、表6および表8に併記した。なお、表面状態が良好とは色ムラや焼きムラがなく、しかも目視で表面に何らの析出物が見られないことを意味している。

【0100】

【表1】

表1

	AlN粒径 ( $\mu\text{m}$ )	IIaまたはIIaの添加剤 (wt%)	ほう素系添加剤 (wt%)	Mn系添加剤 (wt%)	着 色 剤 (wt%)	その他添加剤 (wt%)
実施例2	0.1	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (0.05)	$\text{B}_2\text{O}_3$ (2.0)	$\text{MnO}_2$ (3.0)	$\text{WO}_3$ (0.5)	—
実施例3	0.8	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (15.0)	$\text{B}_2\text{O}_3$ (0.05)	$\text{MnO}_2$ (0.05)	$\text{TiO}_2$ (0.5)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.0)
実施例4	0.6	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ (0.5)	$\text{B}_2\text{O}_3$ (0.5)	$\text{MnO}_2$ (0.5)	$\text{WO}_3$ (0.5)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.5)
実施例5	0.6	$\text{Dy}_2\text{O}_3$ (0.5)	$\text{B}_2\text{O}_3$ (1.0)	$\text{MnO}_2$ (0.4)	W (0.3)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.5)
実施例6	0.6	$\text{Ho}_2\text{O}_3$ (3.0)	$\text{B}_2\text{O}_3$ (2.0)	$\text{MnO}_2$ (0.5)	$\text{TiO}_2$ (0.4)	—
実施例7	0.07	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (3.0)	$\text{H}_3\text{BO}_3$ (1.0)	$\text{MnO}_2$ (0.5)	$\text{WO}_3$ (0.5)	—

注) ; 各添加剤の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表2】

表2

	焼結温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時 間 (hr)	密 度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	熱伝導率 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )	表面状態	ヘリウムリーク結果 ( $\text{atm}\cdot\text{cc}\cdot\text{s}^{-1}$ )
実施例2	1500	6	3.28	125	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例3	1700	6	3.39	160	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例4	1680	12	3.33	165	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例5	1700	6	3.33	160	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例6	1700	6	3.33	155	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例7	1400	24	3.30	130	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$

【表3】

表3

	AlN粒径 ( $\mu\text{m}$ )	II a または III a の添加剤 (wt%)	ほう素系添加剤 (wt%)	Mn系添加剤 (wt%)	着色剤 (wt%)	その他添加剤 (wt%)
実施例8	0.3	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (3.0), $\text{Yb}_2\text{O}_3$ (2.0)	$\text{H}_3\text{BO}_3$ (1.0)	$\text{MnO}$ (0.5)	$\text{WO}_3$ (0.5)	—
実施例9	2.0	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (0.1), $\text{Yb}_2\text{O}_3$ (1.0) $\text{Dy}_2\text{O}_3$ (1.0)	$\text{H}_3\text{BO}_3$ (1.0)	$\text{MnO}_2$ (0.5)	$\text{MoO}_3$ (0.5)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.5)
実施例10	0.6	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (4.0)	B (0.5)	$\text{MnO}_2$ (0.2)	TaN (0.5)	—
実施例11	0.6	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (2.0)	B (0.2)	Mn (0.5)	NbN (0.5)	—
実施例12	0.6	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (5.0)	B (1.0)	Mn (1.0)	$\text{TiO}_2$ (0.5)	—
実施例13	0.1	$\text{CaCO}_3$ (1.0)	$\text{B}_2\text{O}_3$ (0.2)	$\text{MnO}_2$ (3.0)	$\text{WO}_3$ (0.5)	—

注) : 各添加剤の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表4】

20

表4

	焼結温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (hr)	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	熱伝導率 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )	表面状態	ヘリウムリーク結果 ( $\text{atm}\cdot\text{cc}\cdot\text{s}^{-1}$ )
実施例8	1550	12	3.30	135	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例9	1800	6	3.30	180	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例10	1700	4	3.32	160	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例11	1680	12	3.30	155	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例12	1720	2	3.33	165	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例13	1550	6	3.26	125	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$

【表5】

表5

	AlN粒径 ( $\mu\text{m}$ )	II a または III a の添加剤 (wt%)	ほう素系添加剤 (wt%)	Mn系添加剤 (wt%)	着色剤 (wt%)	その他添加剤 (wt%)
実施例14	0.8	CaO (0.5)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.05)	MnO <sub>2</sub> (0.05)	TiO <sub>2</sub> (0.5)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.0)
実施例15	0.6	Ba <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5)	MnO <sub>2</sub> (0.5)	WO <sub>3</sub> (0.5)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5)
実施例16	0.6	Mg <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2)	MnO <sub>2</sub> (0.4)	W (0.3)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5)
実施例17	0.6	CaC <sub>2</sub> (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.0)	MnO <sub>2</sub> (0.5)	TiN (0.4)	—
実施例18	0.07	CaO (1.0)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1.0)	MnO <sub>2</sub> (0.5)	WO <sub>3</sub> (0.5)	—
実施例19	0.3	CaCO <sub>3</sub> (0.5), CaC <sub>2</sub> (0.5)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1.0)	MnO (0.5)	WO <sub>3</sub> (0.5)	—
実施例20	2.0	CaCO <sub>3</sub> (0.5), CaC <sub>2</sub> (0.3) CaO (0.1), BaCO <sub>3</sub> (0.1)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1.5)	MnO <sub>2</sub> (0.5)	MoO <sub>3</sub> (0.5)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5)

注) ; 各添加剤の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表6】

表6

	焼結温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (hr)	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	熱伝導率 ( $\text{W}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$ )	表面状態	ヘリウムリーク結果 ( $\text{atm}\cdot\text{cc}\cdot\text{s}^{-1}$ )
実施例14	1720	6	3.26	155	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例15	1670	12	3.26	165	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例16	1690	6	3.26	155	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例17	1720	6	3.26	155	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例18	1400	24	3.26	135	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例19	1600	12	3.26	130	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例20	1800	6	3.25	180	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$

【表7】

表7

	AlN粒径 ( $\mu\text{m}$ )	IIaまたはIIaの添加剤 (wt%)	ほう素系添加剤 (wt%)	Mn系添加剤 (wt%)	着色剤 (wt%)	その他添加剤 (wt%)
実施例21	0.6	$\text{CaCO}_3$ (0.5)	B (0.6)	$\text{MnO}_2$ (0.2)	TaN (0.5)	—
実施例22	0.6	$\text{CaCO}_3$ (1.0)	B (0.2)	Mn (0.5)	NbN (0.5)	—
実施例23	0.6	$\text{CaCO}_3$ (2.0)	B (1.2)	Mn (1.0)	$\text{TiO}_2$ (0.5)	—
実施例24	0.6	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (3.0)	WB (2.8)	$\text{MnO}_2$ (0.5)	$\text{WO}_3$ (0.3)	—
実施例25	0.6	$\text{CaCO}_3$ (1.0)	$\text{TiB}_2$ (0.5)	$\text{MnO}_2$ (1.0)	$\text{WO}_3$ (0.3)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.0)
実施例26	0.5	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (3.0)	$\text{LaB}_6$ (0.4)	MnO (0.5)	$\text{WO}_3$ (0.3)	—
実施例27	0.5	$\text{CaCO}_3$ (1.0)	$\text{CaB}_6$ (0.2)	Mn (0.2)	$\text{WO}_3$ (0.3)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.0)

注) : 各添加剤の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表8】

20

表8

	焼結温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (hr)	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	熱伝導率 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )	表面状態	ヘリウムリーク結果 ( $\text{atm}\cdot\text{cc}\cdot\text{s}^{-1}$ )
実施例21	1720	4	3.26	155	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例22	1700	12	3.26	150	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例23	1700	2	3.26	165	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例24	1650	6	3.38	160	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例25	1600	6	3.33	155	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例26	1650	6	3.33	168	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例27	1600	6	3.29	156	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$

前記表2、表4、表6および表8から明らかなように実施例2～27のAlN焼結体は、高密度で高い熱伝導率を有すると共に、表面状態が良好で、さらに優れたガラス封止特性を有することがわかる。

【0101】(実施例28) 不純物酸素量0.98重量%、平均一次粒子径0.6 $\mu\text{m}$ のAlN粉95.5重量%、平均粒径0.1 $\mu\text{m}$ 、純度99.9重量%の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、3.0重量%、平均粒径0.3 $\mu\text{m}$ の $\text{MnO}$ 、0.5重量%、平均粒径3 $\mu\text{m}$ の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0.5重量%および着色剤としての $\text{WO}_3$ 、0.5重量%からなる混合物をボールミルを用いn-ブタノール中において湿式混合した。この混合粉末を有機バインダーと共に有機溶剤中に分散してスラリーを調製した。得られたスラリーをドクターブレード法に従ってシート化し、複数のグリーンシ

ートを形成した。つづいて、これらのグリーンシートの所定位置に層間接続用の複数のビアホールを形成した。

【0102】一方、平均粒径0.4 $\mu\text{m}$ のW粉末85体積%と平均粒径0.6のAlN粉末96重量%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、3重量%、 $\text{MnO}$ 、0.5重量%および $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0.5重量%からなる混合粉末15.0体積%とを有機バインダーと共に有機溶媒中に分散し、導体ペーストを調製した。

【0103】次いで、前記導体ペーストを前記グリーンシートのビアホール内に充填すると共に表面にスクリーン印刷し、導体ペースト層を形成した。つづいて、導体ペースト層が形成された複数のグリーンシートを、ビアホールで位置合わせして積層した後、加熱プレスを施した。つづいて、得られた積層体を水蒸気を含む窒素雰囲気

気中、800℃で加熱して有機バインダを除去した。この脱バインダ体をN<sub>2</sub>等の非酸化性雰囲気中、1680℃、8時間同時焼結した。その結果、導体層間がピアホールで導通させた多層配線構造のセラミック回路基板が製造された。

【0104】得られたセラミック回路基板において、絶縁層は十分に緻密化しており、ポアは見られなかった。

【0105】また、前記回路基板は反り、うねり、クラックやフクレがなく、表面が平滑であった。前記回路基板の形態をSEMで観察したところ、AlNを主成分とする絶縁層とWを主成分とする導体層とが共に充分緻密化していた。

【0106】さらに、前記絶縁層と同じ組成の2個の凹形AlN焼結体を実施例1と同様に製造した。得られた2個の凹形AlN焼結体をそれらの開口面が互いに当接するように重ねた後、窒素雰囲気中で下記組成のガラスを用いてガラス封止を行って試料を作製した。得られた試料について実施例1と同様なリーク試験を行った。その結果、 $1.0 \times 10^{-10}$  atm・cc・s<sup>-1</sup>以下であり良好な値であった。また、3M製フロリナート40番\*20

\*を120℃に暖めた中に前記試料を入れ3分間放置するグロスリーク試験を行った。その結果、気泡を発生はなく、グロスリークも確認されなかった。

【0107】(実施例29~44)絶縁層用混合物として下記表9および表12に示す組成のものを用い、導体層用混合物として下記表10および表13に示す組成のものを用い、かつ同表10および表13に示す焼結条件に設定した以外、実施例28と同様な方法により16種

10 【0108】得られた各セラミック回路基板の表面状態を調べた。また、前記各絶縁層と同じ組成の2個の凹形AlN焼結体を実施例1と同様に製造した。得られた2個の凹形AlN焼結体をそれらの開口面が互いに当接するように重ねた後、窒素雰囲気中で下記組成のガラスを用いてガラス封止を行って試料を作製した。得られた試料について実施例1と同様なリーク試験を行った。さらに、各回路基板の導体層の抵抗率を調べた。これらの結果を下記表11および表14に示す。

【0109】

【表9】

表9

	絶縁層用混合物					
	AlN粒径 (μm)	ⅡaまたはⅢaの添加剤 (wt%)	ほう素系添加剤 (wt%)	Mn系添加剤 (wt%)	着色剤 (wt%)	その他添加剤 (wt%)
実施例29	0.2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.0)	MnO <sub>2</sub> (0.3)	WO <sub>3</sub> (0.5)	—
実施例30	0.6	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.08)	MnO <sub>2</sub> (1.0)	WO <sub>3</sub> (0.5)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5)
実施例31	1.0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5)	MnO (0.5)	W (0.3)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)
実施例32	0.4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.0)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1.0)	Mn (0.5)	TiN (0.5)	—
実施例33	0.4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)	B (0.5)	MnO <sub>2</sub> (0.2)	TaN (0.7)	—
実施例34	0.4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0), Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)	MnO <sub>2</sub> (0.5)	NbN (0.7)	—
実施例35	0.2	CaCO <sub>3</sub> (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.0)	MnO <sub>2</sub> (3.0)	WO <sub>3</sub> (0.5)	—
実施例36	0.6	CaO (1.2)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.08)	MnO <sub>2</sub> (1.0)	WO <sub>3</sub> (0.5)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.5)

注) 各添加物の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表10】



表10

	導体層用混合物			焼結条件	
	導体成分 ( $\mu\text{m}$ )	添加剤成分・組成	添加量 (vol%)	焼結温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (hr)
実施例29	W(0.4), Mo(1.0)	AlN(0.2 $\mu\text{m}$ ) 97wt% + $\text{Y}_2\text{O}_3$ 3wt%	35	1550	12
実施例30	W (0.6)	AlN(0.6 $\mu\text{m}$ ) 97wt% + $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 3wt%	10	1680	12
実施例31	W (0.8)	AlN(1.0 $\mu\text{m}$ ) 96wt% + $\text{Y}_2\text{O}_3$ 3wt% + $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 1wt%	20	1750	6
実施例32	Mo(2.0)	AlN(0.4 $\mu\text{m}$ ) 95wt% + $\text{Y}_2\text{O}_3$ 5wt%	5	1850	6
実施例33	W (0.4)	AlN(0.4 $\mu\text{m}$ ) 98.6wt% + $\text{Y}_2\text{O}_3$ 1wt% + $\text{B}_2\text{O}_3$ 0.2wt% + $\text{MnO}_2$ 0.2wt%	10	1600	12
実施例34	W (0.4)	AlN(0.4 $\mu\text{m}$ ) 98wt% + $\text{Y}_2\text{O}_3$ 1wt% + $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 1wt%	15	1630	12
実施例35	W(0.4), Mo(1.0)	AlN(0.2 $\mu\text{m}$ ) 99wt% + $\text{CaCO}_3$ 1wt%	35	1550	12
実施例36	W (0.6)	AlN(0.6 $\mu\text{m}$ ) 99wt% + $\text{CaO}$ 1wt%	10	1680	12

注) 各添加物の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表11】

	表面状態	ヘリウムリーク結果 ( $\text{atm} \cdot \text{cc} \cdot \text{s}^{-1}$ )	導体層の抵抗率 ( $\times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ )
実施例29	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.5
実施例30	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.2
実施例31	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.4
実施例32	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.0
実施例33	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.3
実施例34	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.4
実施例35	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.6
実施例36	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.3

【表12】

表12

	絶縁層用混合物					
	AlN粒径 ( $\mu\text{m}$ )	II aまたはIII aの添加剤 (wt%)	ほう素系添加剤 (wt%)	Mn系添加剤 (wt%)	着色剤 (wt%)	その他添加剤 (wt%)
実施例37	1.0	$\text{CaC}_2$ (0.8)	$\text{B}_2\text{O}_3$ (0.5)	$\text{MnO}$ (0.5)	W (0.3)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.0)
実施例38	0.4	$\text{CaCO}_3$ (0.5) , $\text{CaC}_2$ (0.5)	$\text{H}_3\text{BO}_3$ (1.0)	Mn (0.2)	TiN (0.5)	—
実施例39	0.4	$\text{CaCO}_3$ (0.8) , $\text{BaCO}_3$ (0.5)	B (0.5)	$\text{MnO}_2$ (0.5)	TaN (0.7)	—
実施例40	0.4	$\text{CaCO}_3$ (1.0)	$\text{B}_2\text{O}_3$ (1.0)	$\text{MnO}_2$ (0.5)	NbN (0.7)	—
実施例41	0.6	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (3.0)	WB (2.8)	$\text{MnO}_2$ (0.5)	$\text{WO}_3$ (0.3)	—
実施例42	0.6	$\text{CaCO}_3$ (1.0)	$\text{TiB}_2$ (0.5)	$\text{MnO}_2$ (1.0)	$\text{WO}_3$ (0.3)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.5)
実施例43	0.5	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (3.0)	$\text{LaB}_6$ (0.4)	$\text{MnO}$ (0.5)	$\text{WO}_3$ (0.3)	—
実施例44	0.5	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (3.0)	$\text{CaB}_6$ (0.2)	Mn (0.2)	$\text{WO}_3$ (0.3)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.0)

注) 各添加物の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表13】

	導体層用混合物			焼結条件	
	導体成分 ( $\mu\text{m}$ )	添加剤成分・組成	添加量 (vol%)	焼結温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (hr)
実施例37	W (0.8)	AlN(1.0 $\mu\text{m}$ ) 99.5wt% + $\text{CaC}_2$ 0.5wt%	20	1750	6
実施例38	Mo (2.0)	AlN(0.4 $\mu\text{m}$ ) 99wt% + $\text{CaCO}_3$ 0.5wt% + $\text{CaC}_2$ 0.5wt%	15	1650	6
実施例39	W (0.4)	AlN(0.4 $\mu\text{m}$ ) 98.6wt% + $\text{CaCO}_2$ 0.8wt% + $\text{BaCO}_3$ 0.2wt% + $\text{Ba}_2\text{O}_3$ 0.2wt% + $\text{MnO}_2$ 0.2wt%	10	1800	12
実施例40	W (0.4)	AlN(0.4 $\mu\text{m}$ ) 99wt% + $\text{CaCO}_3$ 1wt%	15	1630	12
実施例41	W (0.6)	AlN(0.6 $\mu\text{m}$ ) 97wt% + $\text{Y}_2\text{O}_3$ 3.0wt%	10	1650	6
実施例42	W (0.4)	AlN(0.6 $\mu\text{m}$ ) 97wt% + $\text{CaCO}_3$ 1.0wt% + $\text{TiB}_2$ 0.5wt% + $\text{MnO}_2$ 1wt% + $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5wt%	15	1650	8
実施例43	Mo (0.9)	AlN(0.5 $\mu\text{m}$ ) 97wt% + $\text{Y}_2\text{O}_3$ 3.0wt%	25	1650	6
実施例44	Mo (1.0)	AlN(0.5 $\mu\text{m}$ ) 97.6wt% + $\text{CaCO}_3$ 1.0wt% + $\text{CaB}_6$ 0.2wt% + $\text{MnO}_2$ 0.2wt% + $\text{Al}_2\text{O}_3$ 1.0wt%	15	1650	12

注) 各添加物の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表14】

	表面状態	ヘリウムリーク結果 ( $\text{atm} \cdot \text{cc} \cdot \text{s}^{-1}$ )	導体層の抵抗率 ( $\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ )
実施例37	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.5
実施例38	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.1
実施例39	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.3
実施例40	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.4
実施例41	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.2
実施例42	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.4
実施例43	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.4
実施例44	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.3

前記表11および表14から明らかなように実施例29～44の回路基板は、表面状態が良好で、かつガラス成分を封止材料として用いた時の封止特性に優れ、さらに低抵抗の導体層を有することがわかる。

【0110】(実施例45)不純物酸素量0.98重量%、平均一次粒子径0.6 $\mu\text{m}$ のAlN粉94.5重量%、平均粒径0.1 $\mu\text{m}$ 、純度99.9重量%の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、3.0重量%、平均粒径0.2 $\mu\text{m}$ 、純度99.9重量%の $\text{CaCO}_3$ 、1.0重量%、平均粒径0.5 $\mu\text{m}$ で純度99.9重量%のAl、O、0.5重量%、平均粒径3 $\mu\text{m}$ の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0.5重量%および着色剤としての $\text{WO}_3$ 、0.5重量%からなる混合物にn-ブタノールを加え、湿式ボールミルにより解砕、混合した後、n-ブタノールを除去して原料粉末を調製した。つづいて、この原料粉末にアクリル系バインダーを5重量%添加して造粒した後、この造粒粉を50MPaの一軸加圧下で成形して凹型の形状をした圧粉体とした。この圧粉体を空気

雰囲気中、700℃で加熱してアクリル系バインダーを除去した。脱バインダー体をAlN焼結体からなる焼結容器中にセットし、グラファイト製ヒータ炉内にて1気圧の窒素ガス雰囲気下、1550℃、6時間の焼結を行ってAlN焼結体を製造した。

【0111】得られたAlN焼結体は、黒色で色ムラや焼きムラがなく、また清浄な表面を有していた。また、前記AlN焼結体の密度をアルキメデス法で測定したところ3.30g/cm<sup>3</sup>と十分に緻密化していた。前記AlN焼結体から直径10mm、厚さ3mmの円板を切り出し、21±2℃の室温下でJIS-R1611に従ってレーザーフラッシュ法で熱伝導率を測定したところ、160W/mKであった。

【0112】また、前述した方法にしたがって2個の凹型AlN焼結体を製造した。得られた2個の凹型AlN焼結体をそれらの開口面が互いに当接するように重ねた後、窒素雰囲気中で実施例1と同様な組成のガラスを用いてガラス封止を行った。封止した試料を、5気圧のヘリウムガスで満たしたチャンバ中に40分放置した後、チャンバ内を10<sup>-1</sup>torrオーダに真空に引いて、再

び空気を1気圧まで導入した。このヘリウム洗浄工程を3回行った後、試料をチャンバから取り出し、空気中で30分放置した。このように処理した後、ヘリウムリーク試験(ファインリークの検知)にかけた。ヘリウムリーク量の検出は、質量分析計で行った。その結果、 $1.0 \times 10^{-10} \text{ atm} \cdot \text{cc} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下であり、良好な値であった。さらに、3M製フロリナート40番を120℃に暖めた中に前記試料を入れて3分間放置するグロスリーク試験を行った。その結果、気泡の発生はなく、グロスリークも確認されなかった。

【0113】(比較例2)実施例45と同様なAlN粉95.5重量%、平均粒径0.1 $\mu\text{m}$ 、純度99.9重量%の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、3.0重量%、 $\text{CaCO}_3$ を1.0重量%および着色剤としての $\text{WO}_3$ 、0.5重量%からなる混合物にn-ブタノールを加え、湿式ボールミルにより解砕、混合した後、n-ブタノールを除去して原料粉末を調製した。つづいて、この原料粉末を用いて実施例45と同様な処理を施すことによりAlN焼結体を製造した。

【0114】得られたAlN焼結体を実施例45と同様な方法により密度および熱伝導率を測定した。その結果、密度は3.28g/cm<sup>3</sup>と十分に緻密化しており、熱伝導率は130W/m·Kであった。また、表面状態も良好であった。しかしながら、実施例45と同様な方法によりリーク試験を行ったところ、 $6.0 \times 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{cc} \cdot \text{s}^{-1}$ とリーク量が大きかった。

【0115】(実施例46～71)表15、表17、表19および表21に示すAlN粉、添加物を種々に変えた組成の混合粉末を用い、下記表16、表18、表20および表22に示す焼結条件にそれぞれ設定した以外、実施例45と同様な方法により26種のAlN焼結体を製造した。得られた各AlN焼結体の密度、熱伝導率、表面状態およびヘリウムリーク結果を同表16、表18、表20および表22に併記した。なお、表面状態が良好とは色ムラや焼きムラがなく、しかも目視で表面に何らの析出物が見られないことを意味している。

【0116】

【表15】

表15

	AlN粒径 ( $\mu\text{m}$ )	II a または III a の添加剤 (wt%)	ほう素系添加剤 (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の 添加量 (wt%)	着 色 剤 (wt%)	その他添加剤 (wt%)
実施例46	0.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1), CaCO <sub>3</sub> (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.0)	0.1	WO <sub>3</sub> (0.5)	—
実施例47	0.8	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (13.0), CaCO <sub>3</sub> (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.05)	0.7	TiO <sub>2</sub> (0.5)	—
実施例48	0.6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.0), CaCO <sub>3</sub> (5.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5)	0.5	WO <sub>3</sub> (0.5)	—
実施例49	0.6	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), CaO (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)	0.5	W (0.3)	—
実施例50	0.6	HfO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), CaCO <sub>3</sub> (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.0)	0.5	TiO <sub>2</sub> (0.4)	—
実施例51	0.07	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), CaCO <sub>3</sub> (1.0)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1.0)	0.1	WO <sub>3</sub> (0.5)	Si (0.1)

注) ; 各添加剤の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表16】

表16

	焼結温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時 間 (hr)	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	熱伝導率 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )	表面状態	ヘリウムリーク結 ( $\text{atm}\cdot\text{cc}\cdot\text{s}^{-1}$ )
実施例46	1500	12	3.27	125	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例47	1550	12	3.39	135	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例48	1600	6	3.31	150	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例49	1620	6	3.30	145	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例50	1630	6	3.30	150	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例51	1400	24	3.30	130	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$

【表17】

表17

	AlN粒径 ( $\mu\text{m}$ )	II a または III a の添加剤 (wt%)	ほう素系添加剤 (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の 添加量 (wt%)	着 色 剤 (wt%)	その他添加剤 (wt%)
実施例52	0.3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.0) CaCO <sub>3</sub> (1.0)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1.0)	0.3	WO <sub>3</sub> (0.5)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (0.2)
実施例53	2.0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1), Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0), Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0), CaCO <sub>3</sub> (1.0)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1.0)	2.0	MoO <sub>3</sub> (0.5)	Si <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (0.2)
実施例54	0.6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4.0), CaC <sub>2</sub> (1.0)	B (0.5)	0.5	TaN (0.5)	MnO <sub>2</sub> (0.5)
実施例55	0.6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.0), CaO (1.0)	B (0.2)	0.5	NbN (0.5)	MnO (0.5)
実施例56	0.6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.0), CaO (2.0)	B (0.1)	0.5	TiO <sub>2</sub> (0.5)	Mn (0.2)
実施例57	0.1	CaCO <sub>3</sub> (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2)	0.1	WO <sub>3</sub> (0.5)	—

注) 各添加剤の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表18】

20

表18

	焼結温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時 間 (hr)	密 度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	熱伝導率 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )	表面状態	ヘリウムリーク結果 ( $\text{atm}\cdot\text{cc}\cdot\text{s}^{-1}$ )
実施例52	1550	12	3.29	140	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例53	1680	6	3.30	150	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例54	1600	6	3.32	145	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例55	1550	12	3.29	135	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例56	1600	6	3.33	150	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例57	1600	12	3.26	125	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$

【表19】

表19

	AlN粒径 ( $\mu\text{m}$ )	II a または III a の添加剤 (wt%)	ほう素系添加剤 (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の 添加量 (wt%)	着 色 剤 (wt%)	その他添加剤 (wt%)
実施例58	0.8	CaO (0.5)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.05)	0.3	TiO <sub>2</sub> (0.5)	—
実施例59	0.6	BaO (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5)	0.5	WO <sub>3</sub> (0.5)	—
実施例60	0.8	MgO (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)	0.5	W (0.3)	—
実施例61	0.6	CaC <sub>2</sub> (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.0)	0.5	TiN (0.4)	—
実施例62	0.07	CaO (1.0)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1.0)	0.1	WO <sub>3</sub> (0.5)	—
実施例63	0.3	CaCO <sub>3</sub> (0.5), CaC <sub>2</sub> (0.5)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1.0)	0.3	WO <sub>3</sub> (0.5)	—
実施例64	2.0	CaCO <sub>3</sub> (0.5), CaC <sub>2</sub> (0.3) CaO(0.1), BaCO <sub>3</sub> (0.1)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1.5)	1.5	MoO <sub>3</sub> (0.5)	—

注) : 各添加剤の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表20】

表20

	焼結温度 (°C)	時 間 (hr)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	熱伝導率 (W/m·K)	表面状態	ヘリウムリーク結果 (atm·cc·s <sup>-1</sup> )
実施例58	1650	6	3.26	135	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例59	1700	12	3.28	140	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例60	1700	12	3.25	140	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例61	1650	6	3.26	150	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例62	1450	30	3.26	120	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例63	1600	12	3.28	125	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例64	1700	24	3.25	150	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$

【表21】

表21

	AlN粒径 ( $\mu\text{m}$ )	IIaまたはIIIaの添加剤 (wt%)	ほう素系添加剤 (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の 添加量 (wt%)	着色剤 (wt%)	その他添加剤 (wt%)
実施例65	0.6	CaCO <sub>3</sub> (0.5)	B (0.6)	0.6	Ta <sub>2</sub> N (0.5)	Si (0.1)
実施例66	0.6	CaCO <sub>3</sub> (1.0)	B (0.2)	0.7	NbN (0.5)	SiO <sub>2</sub> (0.2)
実施例67	0.6	CaCO <sub>3</sub> (2.0)	B (1.2)	1.0	TiO <sub>2</sub> (0.5)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (0.2)
実施例68	0.6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), CaCO <sub>3</sub> (1.0)	WB (2.8)	0.5	WO <sub>3</sub> (0.3)	—
実施例69	0.6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), CaCO <sub>3</sub> (1.0)	TiB <sub>2</sub> (0.5)	0.5	WO <sub>3</sub> (0.3)	—
実施例70	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), CaCO <sub>3</sub> (1.0)	LaB <sub>6</sub> (0.4)	0.3	WO <sub>3</sub> (0.3)	—
実施例71	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), CaCO <sub>3</sub> (1.0)	CaB <sub>6</sub> (0.2)	0.3	WO <sub>3</sub> (0.3)	—

注) 各添加剤の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表22】

表22

	焼結温度 (°C)	時間 (hr)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	熱伝導率 (W/m·K)	表面状態	ヘリウムリーク結果 (atm·cc·s <sup>-1</sup> )
実施例65	1620	12	3.26	135	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例66	1600	12	3.26	130	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例67	1650	6	3.26	135	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例68	1550	6	3.38	140	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例69	1500	6	3.33	145	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例70	1550	6	3.33	148	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例71	1500	8	3.29	146	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$

前記表16、表18、表20および表22から明かなように実施例46～71のAlN焼結体は、高密度で高い熱伝導率を有すると共に、表面状態が良好で、さらに優れたガラス封止特性を有することがわかる。

【0117】(実施例72) 不純物酸素量0.98重量%、平均一次粒子径0.6 $\mu\text{m}$ のAlN粉94.5重量%、平均粒径0.1 $\mu\text{m}$ 、純度99.9重量%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、3.0重量%、平均粒径0.3 $\mu\text{m}$ のCaCO<sub>3</sub>、1.0重量%、平均粒径3 $\mu\text{m}$ のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.5重量%、平均粒径0.4 $\mu\text{m}$ のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.5重量%および着色剤としてのWO<sub>3</sub>、0.5からなる混合物を、ボールミルを用いn-ブタノール中において湿式混合した。この混合粉末を有機バインダーと共に有機溶剤中に分散してスラリーを調製した。得られたスラリーをドクターブレード法に従ってシート化し、複数のグリーンシートを形成した。つづいて、これらのグリーンシートの所定位置に層間接続用の複数のビアホールを形成した。

【0118】一方、平均粒径0.4 $\mu\text{m}$ のW粉末85体

積%と平均粒径0.6 $\mu\text{m}$ のAlN粉末95重量%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、3重量%、CaCO<sub>3</sub>、1重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.5重量%およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.5重量%からなる混合粉末15.0体積%とを、有機バインダーと共に有機溶媒中に分散し、導体ペーストを調製した。

【0119】次いで、前記導体ペーストを前記グリーンシートのビアホール内に充填すると共に表面にスクリーン印刷し、導体ペースト層を形成した。つづいて、導体ペースト層が形成された複数グリーンシートを、ビアホールで位置合わせして積層した後、加熱プレスをした。つづいて、得られた積層体を窒素雰囲気中、700℃で加熱して有機バインダーを除去した。この脱バインダー体をN<sub>2</sub>等の非酸性雰囲気中、1550℃、8時間同時焼結した。その結果、導体層間がビアホールで導通させた多層配線構造のセラミック回路基板が製造された。

【0120】得られたセラミック回路基板において、絶縁層は十分に緻密化しており、ポアは見られなかった。

【0121】また、前記回路基板は反り、うねり、クラ

ックやフクレがなく、表面が平滑であった。前記回路基板の形態をSEMで観察したところ、AlNを主成分とする絶縁層とWを主成分とする導体層とが共に充分緻密化していた。

【0122】さらに、前記絶縁層と同じ組成の2個の凹\*

<ガラスの組成>

SiO<sub>2</sub> … 6.60重量%、TiO<sub>2</sub> … 5.30重量%  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> … 1.80重量%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> … 0.08重量%  
 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> … 0.08重量%、PbO … 57.7重量%  
 CoO … 0.02重量%、CaO … 1.00重量%  
 MgO … 0.03重量%、Na<sub>2</sub>O … 0.01重量%  
 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> … 6.40重量%、ZnO … 19.00重量%  
 SnO<sub>2</sub> … 0.01重量%、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> … 0.30重量%  
 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> … 1.50重量%。

【0124】得られた試料について実施例45と同様なリーク試験を行った。その結果、 $1.0 \times 10^{-10}$  atm・cc・s<sup>-1</sup>以下であり良好な値であった。また、3M製フロリナート40番を120℃に暖めた中に前記試料を入れ3分間放置するグロスリーク試験を行った。その結果、気泡を発生はなく、グロスリークも確認されな

かった。  
 【0125】(実施例73～88)絶縁層用混合物として下記表23および表26に示す組成のものを用い、導体層用混合物として下記表24および表27に示す組成のものを用い、かつ同表240および表27に示す焼結条件に設定した以外、実施例45と同様な方法により1※

\*形AlN焼結体を実施例45と同様に製造した。得られた2個の凹型AlN焼結体をそれらの開口面が互いに当接するように重ねた後、窒素雰囲気中で下記組成のガラスを用いてガラス封止を行って試料を作製した。

【0123】

※6種の多層配線構造のセラミック回路基板を製造した。

【0126】得られた各セラミック回路基板の表面状態を調べた。また、前記各絶縁層と同じ組成の2個の凹形AlN焼結体を実施例1と同様に製造した。得られた2個の凹型AlN焼結体をそれらの開口面が互いに当接するように重ねた後、窒素雰囲気中で下記組成のガラスを用いてガラス封止を行って試料を作製した。得られた試料について実施例45と同様なリーク試験を行った。さらに、各回路基板の導体層の抵抗率を調べた。これらの結果を下記表25および表28に示す。

【0127】

【表23】

表23

	絶 縁 層 用 混 合 物					
	AlN粒径 (μm)	II aまたはIII aの添加剤 (wt%)	ほう素系添加剤 (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の 添加量 (wt%)	着 色 剤 (wt%)	その他添加剤 (wt%)
実施例73	0.2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), CaCO <sub>3</sub> (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.0)	0.2	WO <sub>3</sub> (0.5)	—
実施例74	0.6	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.0), CaO (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.08)	0.5	WO <sub>3</sub> (0.5)	—
実施例75	1.0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.0) CaCO <sub>3</sub> (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5)	1.0	W (0.3)	—
実施例76	0.4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.0), CaCO <sub>3</sub> (0.5)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1.0)	0.5	TiN (0.5)	SiO <sub>2</sub> (0.2)
実施例77	0.4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.0), CaO (1.0)	B (0.5)	0.5	TaN (0.7)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (0.2)
実施例78	0.4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), CaCO <sub>3</sub> (0.8)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)	0.5	NbN (0.7)	MnO <sub>2</sub> (0.5)
実施例79	0.2	CaCO <sub>3</sub> (1.0)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.0)	0.1	WO <sub>3</sub> (0.5)	—
実施例80	0.6	CaO (1.2)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.08)	0.6	WO <sub>3</sub> (0.5)	—

(注) ; 各添加物の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表24】



	導 体 層 用 混 合 物			焼 結 条 件	
	導 体 成 分 ( $\mu\text{m}$ )	添 加 剤 成 分 ・ 組 成	添 加 量 (vol%)	焼 結 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時 間 (hr)
実施例73	W(0.4), Mo(1.0)	AlN(0.2 $\mu\text{m}$ ) 96.0wt% + $\text{Y}_2\text{O}_3$ 3wt% + $\text{CaCO}_3$ 1wt%	35	1500	10
実施例74	W (0.6)	AlN(0.6 $\mu\text{m}$ ) 97.0wt% + $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 2.0wt% + $\text{CaO}$ 1.0wt%	10	1550	10
実施例75	W (0.8)	AlN(1.0 $\mu\text{m}$ ) 95wt% + $\text{Y}_2\text{O}_3$ 3wt% + $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 1wt% + $\text{CaCO}_3$ 1wt%	20	1600	6
実施例76	Mo(2.0)	AlN(0.4 $\mu\text{m}$ ) 96wt% + $\text{Y}_2\text{O}_3$ 2wt% + $\text{CaCO}_3$ 0.5 wt% + $\text{H}_3\text{BO}_3$ 1wt% + $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5wt%	5	1600	6
実施例77	W (0.4)	AlN(0.4 $\mu\text{m}$ ) 94.8wt% + $\text{Y}_2\text{O}_3$ 3wt% + $\text{CaO}$ 1wt% + $\text{B}_2\text{O}_3$ 0.5wt% + $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5wt% + $\text{Si}_3\text{N}_4$ 0.2wt%	10	1550	10
実施例78	W (0.4)	AlN(0.4 $\mu\text{m}$ ) 95.2wt% + $\text{Y}_2\text{O}_3$ 3wt% + $\text{CaCO}_3$ 0.8 wt% + $\text{Ba}_2\text{O}_3$ 1wt%	15	1570	10
実施例79	W(0.4), Mo(1.0)	AlN(0.2 $\mu\text{m}$ ) 99wt% + $\text{CaCO}_3$ 1wt%	35	1600	10
実施例80	W (0.6)	AlN(0.6 $\mu\text{m}$ ) 98.8wt% + $\text{CaO}$ 1.2wt%	10	1650	10

注) ; 各添加物の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表25】

	表 面 状 態	ヘリウムリーク結果 ( $\text{atm} \cdot \text{cc} \cdot \text{s}^{-1}$ )	導体層の抵抗率 ( $\times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ )
実施例73	良 好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.6
実施例74	良 好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.2
実施例75	良 好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.5
実施例76	良 好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.1
実施例77	良 好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.2
実施例78	良 好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.3
実施例79	良 好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.5
実施例80	良 好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.4

【表26】

表26

	絶縁層用混合物					
	AlN粒径 ( $\mu\text{m}$ )	II a または III a の添加剤 (wt%)	ほう素系添加剤 (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の 添加量 (wt%)	着色剤 (wt%)	その他添加剤 (wt%)
実施例81	1.0	CaCO <sub>3</sub> (0.8), BaCO <sub>3</sub> (0.2)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5)	2.0	W (0.3)	—
実施例82	0.4	CaC <sub>2</sub> (0.8), MgCO <sub>3</sub> (0.2)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1.0)	0.5	TiN (0.5)	Si (0.2)
実施例83	0.4	CaO (1.0)	B (0.5)	0.4	TaN (0.7)	SiO <sub>2</sub> (0.2)
実施例84	0.4	CaCO <sub>3</sub> (0.8), CaC <sub>2</sub> (0.2)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)	0.5	NbN (0.7)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (0.2)
実施例85	0.6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), CaCO <sub>3</sub> (1.0)	WB (2.8)	0.5	WO <sub>3</sub> (0.3)	—
実施例86	0.6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), CaCO <sub>3</sub> (1.0)	TiB <sub>2</sub> (0.5)	0.5	WO <sub>3</sub> (0.3)	—
実施例87	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), CaCO <sub>3</sub> (1.0)	LaB <sub>6</sub> (0.4)	0.3	WO <sub>3</sub> (0.3)	—
実施例88	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0), CaCO <sub>3</sub> (1.0)	CaB <sub>6</sub> (0.2)	0.3	WO <sub>3</sub> (0.3)	—

注) ; 各添加物の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表27】

20

	導体層用混合物			焼結条件	
	導体成分 ( $\mu\text{m}$ )	添加剤成分・組成	添加量 (vol%)	焼結温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (hr)
実施例81	W (0.8)	AlN(1.0 $\mu\text{m}$ ) 96.5wt% + CaCO <sub>3</sub> 0.8wt% + BaCO <sub>3</sub> 0.2wt% + Ba <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5wt% + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0 wt%	20	1700	6
実施例82	Mo (2.0)	AlN(0.4 $\mu\text{m}$ ) 97.5wt% + CaCO <sub>2</sub> 0.8wt% + MgCO <sub>3</sub> 0.2wt% + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 1.0 wt% + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5wt%	5	1650	6
実施例83	W (0.4)	AlN(0.4 $\mu\text{m}$ ) 99wt% + CaO 1.0wt%	10	1670	10
実施例84	W (0.4)	AlN(0.4 $\mu\text{m}$ ) 97.5wt% + CaCO <sub>3</sub> 0.8wt% + CaC <sub>2</sub> 0.2wt% + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 wt%	15	1630	12
実施例85	W (0.8)	AlN(0.6 $\mu\text{m}$ ) 96.5wt% + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.0wt% + CaCO <sub>3</sub> 1.0wt% + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5wt%	10	1550	6
実施例86	W (0.4)	AlN(0.6 $\mu\text{m}$ ) 95wt% + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.0wt% + CaCO <sub>3</sub> 1.0wt% + TiB <sub>2</sub> 0.5wt% + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5wt%	15	1500	8
実施例87	W (0.9)	AlN(0.5 $\mu\text{m}$ ) 96wt% + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.0wt% + CaCO <sub>3</sub> 1.0wt%	25	1550	6
実施例88	W (1.0)	AlN(0.5 $\mu\text{m}$ ) 95.5wt% + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.0wt% + CaCO <sub>3</sub> 1.0wt% + CaB <sub>6</sub> 0.2wt% + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.3wt%	15	1500	12

注) ; 各添加物の括弧内の数値は、添加量を意味する。

【表28】

	表面状態	ヘリウムリーク結果 (atm・cc・s <sup>-1</sup> )	導体層の抵抗率 ( $\times 10^{-10} \Omega \text{cm}$ )
実施例81	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.4
実施例82	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.0
実施例83	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.3
実施例84	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.4
実施例85	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.2
実施例86	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.3
実施例87	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.5
実施例88	良好	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.3

前記表25および表28から明らかなように実施例73～88の回路基板は、表面状態が良好で、かつガラス成分を封止材料として用いた時の封止特性に優れ、さらに低抵抗の導体層を有することがわかる。

【0128】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば緻密で120W/mK以上の高い熱伝導率を有すると共にガラスを用いた封止特性の優れたAlN焼結体、および1700℃以下の低温焼結により緻密で120W/mK以上の高い熱伝導率を有し、かつ焼きムラ色や色ムラお

\*よび反りやうねりがなく、さらにガラスを用いた封止特性の優れたAlN焼結体の製造方法を提供できる。

【0129】また、本発明によれば緻密で120W/mK以上の高い熱伝導率を有し、かつ焼きムラ色や色ムラおよび反りやうねりがなく、さらにガラスを用いた封止特性の優れたAlNを主成分とする絶縁層を有し、かつ前記絶縁層と導電材料を主成分とする導体層とが良好に密着した高信頼性の回路基板、およびかかる優れた特性を有する回路基板を低温同時焼結により製造し得る方法を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C04B 41/89		Z		
H05K 1/03	610	E 7511-4E		
1/09		Z 7726-4E		
3/46		H 6921-4E		
(72)発明者 大石 克嘉			(72)発明者 加曾利 光男	
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株			神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株	
式会社東芝研究開発センター内			式会社東芝研究開発センター内	
(72)発明者 上野 文雄			(72)発明者 角野 裕康	
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株			神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株	
式会社東芝研究開発センター内			式会社東芝研究開発センター内	

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第1区分  
 【発行日】平成13年12月11日(2001.12.11)

【公開番号】特開平8-81265  
 【公開日】平成8年3月26日(1996.3.26)  
 【年通号数】公開特許公報8-813  
 【出願番号】特願平6-221327  
 【国際特許分類第7版】

C04B 35/581  
 41/87  
 41/88  
 41/89  
 H05K 1/03 610  
 1/09  
 3/46

## 【FI】

C04B 35/58 104 F  
 41/87 C  
 41/88 Q  
 41/89 Z  
 H05K 1/03 610 E  
 1/09 Z  
 3/46 H  
 C04B 35/58 104 B

【手続補正書】  
 【提出日】平成13年5月21日(2001.5.21)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【特許請求の範囲】  
 【請求項1】 窒化アルミニウムを主成分とし、かつIIa族元素およびIIIa族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を酸化物換算で0.05～15重量%含有し、さらに硼素もしくは硼素化合物を酸化物(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)換算で0.01～4重量%、マンガンもしくはマンガ化合物を酸化物(MnO<sub>2</sub>)換算で0.005～4重量%含有することを特徴とする窒化アルミニウム焼結体。  
 【請求項2】 (a) 窒化アルミニウム粉末と(b) 前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.05～15重量%配合されるIIa族元素化合物およびIIIa族元素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と(c) 前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)換算で0.01～5重量%配合される硼素もしくは硼素化合物と(d) 前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物(MnO<sub>2</sub>)換算で0.01～5重量%配合さ

れるマンガンもしくはマンガ化合物とを含む原料を焼結することを特徴とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項3】 焼成窒化アルミニウム組成物から構成され、この組成物が窒化アルミニウムを主成分とし、さらにIIa族元素およびIIIa族元素から選ばれる少なくとも1種の第1添加物、硼素もしくは硼素化合物の第2添加物およびマンガンもしくはマンガ化合物の第3添加物を含有する絶縁層と、  
主要成分として電気導電性を示す金属または電氣的導電性化合物を含む導電成分を有し、さらに窒化アルミニウムおよび前記第1から第3の添加物を含有する導体層とを具備したことを特徴とする回路基板。

【請求項4】 窒化アルミニウムを主成分とし、かつIIa族元素およびIIIa族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を酸化物換算で0.05～15重量%含有し、さらに硼素もしくは硼素化合物を酸化物(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)換算で0.01～4重量%、マンガンもしくはマンガ化合物を酸化物(MnO<sub>2</sub>)換算で0.005～4重量%含有する絶縁層と、  
 少なくとも一部が金属単体および/または導電性化合物、窒化アルミニウム、硼素もしくは硼素化合物およびマンガンもしくはマンガ化合物を含有し、かつIIa族

元素-A1-O系化合物、III a族元素-A1-O系化合物およびIIa族元素-III a族元素-A1-O系化合物から選ばれる少なくとも一つの化合物を含有する導体層とを具備したことを特徴とする回路基板。

【請求項5】 (a)窒化アルミニウム粉末と(b)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.05～15重量%配合されるIIa族元素化合物およびIII a族元素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と

(c)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)換算で0.01～5重量%配合される硼素もしくは硼素化合物と(d)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物(MnO<sub>2</sub>)換算で0.01～5重量%配合されるマンガンもしくはマンガン化合物とを含む原料を成形してグリーンシートを作製する工程と、

(A)金属単体および/または導電性化合物と(B)窒化アルミニウム粉末と(C)IIa族元素化合物およびII I a族元素化合物から選ばれる少なくとも1種と(D)硼素もしくは硼素化合物(E)およびマンガンもしくはマンガン化合物とを含む導体ペーストを調製する工程と、

前記グリーンシートの少なくとも表面に前記導体ペーストをパターン状に塗布した後、積層、脱バインダ、焼結を行う工程とを具備したことを特徴とする回路基板の製造方法。

【請求項6】 (a)窒化アルミニウム粉末と(b)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.05～15重量%配合されるIIa族元素化合物またはIIa族元素化合物およびIII a族元素化合物の両者と(c)前

記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.01～5重量%配合される硼素もしくは硼素化合物および

(d)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.01～5重量%配合されるアルミナ粉末もしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物を含む原料を焼結することを特徴とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項7】 (a)窒化アルミニウム粉末と(b)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.05～15重量%配合されるIIa族元素化合物またはIIa族元素化合物およびIII a族元素化合物の両者と(c)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.01～5重量%配合される硼素もしくは硼素化合物と(d)前記窒化アルミニウム粉末に対して酸化物換算で0.01～5重量%配合されるアルミナ粉末もしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物とを含む原料を成形してグリーンシートを作製する工程と、

(A)金属単体および/または導電性化合物と(B)窒化アルミニウム粉末と(C)IIa族元素化合物およびII I a族元素化合物から選ばれる少なくとも1種と(D)硼素もしくは硼素化合物と(E)アルミナもしくは焼結時にアルミナを生じるアルミニウム化合物とを含む導体ペーストを調製する工程と、

前記グリーンシートの少なくとも表面に前記導体ペーストをパターン状に塗布した後、積層、脱バインダ、焼結を行う工程とを具備したことを特徴とする回路基板の製造方法。